

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-335396

(43)Date of publication of application : 04.12.2001

(51)Int.Cl. C30B 29/06
C30B 15/00
H01L 21/26
H01L 21/324
// H01L 21/208

(21)Application number : 2001-085514 (71)Applicant : WACKER SILTRONIC G FUEER
HALBLEITERMATERIALIEN
AG
(22)Date of filing : 23.03.2001 (72)Inventor : VON AMMON WILFRIED
SCHMOLKE RUDIGER
DAUB ERICH
FREY CHRISTOPH

(30)Priority

Priority number : 2000 10014650 Priority date : 24.03.2000 Priority country : DE

(54) SILICON SEMICONDUCTOR DISK DOPED WITH HYDROGEN AND ITS PRODUCTION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silicon semiconductor disk doped with hydrogen within a proper concentration range.

SOLUTION: When a silicon single crystal is pulled up under a hydrogen partial pressure of less than 3 mbar by a Czochralski method, a cooled heat shield is arranged around the single crystal to cool the single crystal using the shield. At this time, the cooling time from 1,050 to 900°C is made to be less than 120 min. The semiconductor disk cut down from thus obtained single crystal is heat-treated in an atmosphere containing less than 3% hydrogen and argon.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]	23.03.2001
[Patent number]	3552104
[Date of registration]	14.05.2004

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-335396
(P2001-335396A)

(43)公開日 平成13年12月4日(2001.12.4)

(51)IntCl. ⁷ C 3 0 B 29/06	識別記号 5 0 2	F I C 3 0 B 29/06	テーマコード(参考) A B C 5 0 2 H Z
15/00		15/00	
審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 3 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2001-85514(P2001-85514)	(71)出願人	599119503 ワッカー ジルトロニック ゲゼルシャフト フュア ハルブライターマテリアーリ エン アクチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国 ブルクハウゼン ヨハ ネス-ヘス-シュトラッセ 24
(22)出願日	平成13年3月23日(2001.3.23)	(72)発明者	ヴィルフリート フォン アモン オーストリア国 ホッホブルク/アッハ ヴァングハウゼン 111
(31)優先権主張番号	1 0 0 1 4 6 5 0 . 3	(74)代理人	100061815 弁理士 矢野 敏雄 (外4名)
(32)優先日	平成12年3月24日(2000.3.24)		
(33)優先権主張国	ドイツ (D E)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水素でドーブされたシリコン半導体ディスク及びその製造法

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 適正濃度範囲の水素がドーブされたシリコン半導体ディスクの提供。

【解決手段】 シリコン単結晶体を、チョクラルスキー法により3ミリバール未満の水素部分圧で引き上げるとともに、このとき同時に冷却した熱シールドを単結晶体の周囲に配置し、該単結晶体を熱シールドを用いて冷却する。この場合、単結晶体を1050℃の温度から900℃の温度へ冷却する時間は、120分未満とする。こうして製造した単結晶から切出した半導体ディスクに、水素及びアルゴンを3%未満含有する雰囲気下で熱処理を施す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素でドーブされたシリコンからなる半導体ディスクにおいて、 $5 \times 10^{16} \text{ at cm}^{-3}$ 未満で、 $1 \times 10^{12} \text{ at cm}^{-3}$ を上回る水素濃度によって特徴付けられる水素でドーブされたシリコンからなる半導体ディスク。

【請求項2】 単結晶体をチョクラルスキー法により水素の存在下に熔融液から引き上げる、単結晶体からの半導体ディスクの分離によるシリコンからの半導体ディスクの製造法において、該単結晶体を、3ミリバール未満の水素部分圧で引き上げることを特徴とする、単結晶体からの半導体ディスクの分離によるシリコンからの半導体ディスクの製造法。

【請求項3】 単結晶体を窒素でドーブし、最終的に、 $5 \times 10^{12} \text{ at cm}^{-3} \sim 5 \times 10^{15} \text{ at cm}^{-3}$ の窒素濃度を有する、請求項2に記載の方法。

【請求項4】 冷却した熱シールドを単結晶体の周囲に配置し、該単結晶体を熱シールドを用いて冷却するが、この場合、単結晶体を 1050°C の温度から 900°C の温度へ冷却する時間は、120分未満である、請求項2又は3に記載の方法。

【請求項5】 半導体ディスクに、水素及びアルゴンを含む3%未満含有する雰囲気下で熱処理を施す、請求項2から4までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】 半導体ディスクに酸化処理を施す、請求項2から5までのいずれか1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明の対象は、チョクラルスキー法（Cz-法）により熔融液から引き上げた単結晶体に由来するシリコンから半導体ディスクに関するものである。

【0002】

【従来の技術】前記のように引き上げられた単結晶体及び該単結晶体から分離された半導体ディスクは、通常、空所欠陥、いわゆる空隙を有している。この空所の集中は、電子工学構成素子の製造の際に支障となる。純粋な水素雰囲気中での半導体ディスクの熱処理によって、 1100°C を上回る温度で、欠陥が、少なくとも半導体ディスクの表面付近の領域で引き起こされうことは公知である。

【0003】それどころか、Materials Science and Engineering B36 (1996) 146中に開示されているE. Iino他、の研究によれば、水素の存在が、Cz-法による単結晶体の引き上げの際に単結晶体中に別の欠陥種、電子工学構成素子の製造のための基礎材料としての単結晶体を使用不可能にしてしまういわゆるキャビティを生じてしまう。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、空所欠陥を伴う問題を十分に解決することである。

【0005】本発明の対象は、水素でドーブされ、 $5 \times 10^{16} \text{ at cm}^{-3}$ 未満、有利に $1 \times 10^{16} \text{ at cm}^{-3}$ 未満、特に有利に $1 \times 10^{15} \text{ at cm}^{-3}$ 未満で、 $1 \times 10^{12} \text{ at cm}^{-3}$ を上回る水素濃度を有する、シリコンからなる半導体ディスクである。

【0006】また、本発明の対象は、単結晶体をチョクラルスキー法により水素の存在下に熔融液から引き上げる、単結晶体からの半導体ディスクの分離によるシリコンからの半導体ディスクの製造法で、該単結晶体を、3ミリバール未満の水素部分圧で引き上げることによって特徴付けられる、単結晶体からの半導体ディスクの分離によるシリコンからの半導体ディスクの製造法でもある。

【0007】

【課題を解決するための手段】この方法の使用の際には、確かに更に、単結晶体中の空所欠陥と、該単結晶体から分離された半導体ディスクとを生じる。しかしながら、E. Iino他により記載されているようなキャビティの形成は観察されない。1ミリバール未満の水素部分圧は、特に有利である。この部分圧は、単結晶体の引き上げの間に、できるだけ一定に保持されていなければならないので、水素は、所望の濃度で、成長していく単結晶体中に均一に組み込まれていく。この場合、水素の一部が、熔融液から追い出されることを顧慮しなければならない。

【0008】該単結晶体が、提案された濃度で水素でドーブされる場合には、これは、成長していく結晶体の冷却の際に空所と一緒に過飽和状態に陥る。空所が空隙（微小空洞）に集約されるのに対して、水素は、生じる空隙又は生じた空隙に運び込まれる。生じる過飽和が、空隙中への運搬のためにだけは十分であるが、しかし、固有の水素沈降の形成には不十分である程度に、水素濃度を低く選択することが重要である。最適な水素濃度は、成長する結晶体の冷却速度に左右される。更に冷却する際に、水素は、空隙中の水素は、同様に過飽和した酸素が空隙の内側面を酸化しうるのを阻止する。従って、単結晶体から取得された半導体ディスクの熱処理による空隙の解消を通常明らかに遅延させる酸化層は発生しない。多くとも3%の水素を必ず含有している雰囲気中で60分間に亘る約 1200°C の温度での半導体ディスクの熱処理は、従って、電子工学構成部材が設けられている半導体材料の領域における空所を取り除くには既に十分である。半導体ディスクが、構成部材の製造の間に、記載された条件にさらされなければならない場合には、半導体ディスクの熱処理を不要にすることが好ましい。別の場合には、本発明によれば熱処理工程が実施されるが、その際、水素及びアルゴンを含む雰囲気中での半導体ディスクの熱処理は有利であり、アルゴン及

び3%の水素を含有する雰囲気中での熱処理は特に有利である。温度及び熱処理の期間は、使用される炉に応じて左右されるものである。ランプを用いて加熱されるいわゆる高速サーマルアニール炉(rapid thermal anneal oven)(シングルディスクプロセス(Einscheibenprozess))の場合、1150~1250℃、有利に1200℃の温度及び60秒まで、有利に30秒の処理期間の熱処理が選択される。抵抗加熱を用いる炉の使用の場合(バッチプロセス)、1050~1200℃、有利に1100℃の温度及び60分まで、有利に30分の処理期間が選択される。いずれにせよ、本発明は、純粋な水素雰囲気及びこれに関連した安全性の問題中での半導体ディスクの熱処理を不要にし、熱処理の期間を明らかに短縮することができることを可能にする。熱処理は、酸化条件下でも行うことができるかもしれない。酸化熱処理と組み合わせることもできる。

【0009】更に、空所欠陥の容量をできるだけ小さいままにしておき、その結果、後に容易に解消することが*

*できることが有利である。これは、有利に、単結晶体が、引き上げの際に付加的に窒素でドーブされ、強制的に冷却されることによって達成される。適当な窒素濃度は、 $5 \times 10^{12} \sim 5 \times 10^{15} \text{ at cm}^{-3}$ である。有利に、窒素濃度は、 $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{15}$ が選択される。ドーブ物質としては、NH₃又は窒化珪素が適しているが、この場合、後者は、有利に粉末形又はニトリド被覆されたシリコンディスクとして熔融液に供給される。単結晶体の冷却のために、有利に、水で冷却可能な熱シールドが単結晶体の周囲に配置されている。かかる装置は、例えば欧州特許第0725169号B1中に開示されている。この場合、冷却は、有利に、丁度成長した単結晶体が、1050℃の温度から900℃の温度にまで冷却される時間が、120分未満であるように行われる。

【0010】本発明により製造された半導体ディスクは、特に、エピタキシー層が析出される基板ディスクとしても適している。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 0 1 L 21/26		H 0 1 L 21/324	X
21/324		21/208	P
// H 0 1 L 21/208		21/26	F
(72)発明者	リュウディガー シュモルケ ドイツ連邦共和国 ブルクハウゼン ヴィ ントハーガー シュトラッセ 10	(72)発明者	エーリヒ ダウブ ドイツ連邦共和国 エマーティンゲ ニコ ラウス-レーマン-シュトラッセ 16アー (72)発明者 クリストフ フライ ドイツ連邦共和国 ブルクハウゼン リー リエンヴェーク 20

Title of the text: Hydrogen and Crystal Technology —controlling of ultimately light element—

Date of publication: June 3, 1999

Title of related section: Hydrogen-point defect complex in silicon

Author: Masashi SUEZAWA, Institute for Materials Research, Tohoku University.

Abstract:

Since 1983, behavior of hydrogen related to electric activity of impurities and point defects in silicon (semiconductor) has been subjected to many studies. On the other hand, studies on hydrogen-point defect complex has been made since 1975, especially on proton-implanted silicon. In the present research, species of point defects coupled with hydrogen is considered based on the effect of impurities on the formation of hydrogen-point defect complex.

page 11 lines 22-28

Table 1 indicates main peak of light-absorption related to hydrogen measured in various samples, and models of hydrogen-point defect complex causing the light-absorption. In any model, complex as a cause of the series of light-absorption includes vacancies and interstitial atoms. That is, one of advantage of light-absorption method is that hydrogen-interstitial atom complexes, and hydrogen-vacancy complexes are simultaneously detected as different peaks.

Table 1

Models for hydrogen-point defect complex related to light absorption

Shi et al.;
Electron-irrad. of Si grown in H₂, Xie et al.;
Neutron-irrad. of Si grown in H₂, Nielsen;
Proton-impla., V; vacancy, I; self-interstitial

Peak (cm ⁻¹)	1839	1987 & 1990	2062	2121	2166	2223
Shi et al.	V ₄ .H	V. 2H V ₂ . 2H	I. nH V. nH			I. 4H
Xie et al.	V. H	V. 2H	V. 3H			V. 4H
Nielsen	H ₂ *	I. 2H	V. H	V. 2H	V. 3H	V. 4H

シリコン中の水素・点欠陥複合体

東北大学・金属材料研究所 末澤 正志

1. はじめに(1-3)

シリコン中のボロンが水素によって不動態化されることが1983年にPankoveら⁽⁴⁾によって示されて以来、シリコン（広く半導体）中の水素の挙動が注目され、精力的に研究されてきた。その結果、水素が不純物や欠陥の電気的作用を不動態化することもあるれば、また逆に、それらを電気的に活性化させたり、それらのエネルギー準位をシフトさせることが見いだされた。また、水素により不純物や欠陥の易動度が大きくなる現象も見いだされた。

一方、水素と点欠陥の複合体に関する研究は、特にプロトン注入したシリコンに関して、1975年以来なされてきた。そして、赤外領域に多数の光吸収ピークが見いだされ、その原因は点欠陥と複合体を形成した水素による局在振動であると提案された。それら複合体に含まれる水素原子の数は、水素と重水素を同時に注入したときの吸収ピークの分裂から決定されている。一方、関与する点欠陥の種類に関してはなかなか実験的な決め手がなく、上記複合体の水素の局在振動数の計算結果との比較から決定されている。本研究では水素・点欠陥複合体形成に与える不純物の効果から、点欠陥の種類を考察することにした。

表題の研究に関してもうひとつの興味深い結果が、中国の研究者達によって示された。彼らは水素雰囲気中でシリコン単結晶を育成し、その光吸収を測定した。そして、いくつかの光吸収ピークがプロトン注入の場合⁽⁵⁾と一致することを見いだした。すなわち、育成した結晶中にプロトン注入により形成されるものと同じ単純な点欠陥が存在するらしい。その点欠陥に関しては、格子間原子（自己格子間原子のこと。以下ではこの省略形を用いる）を主張するグループ⁽⁶⁾と原子空孔を主張するグループ⁽⁷⁾に分かれている。

表1は、各種の試料で観測される水素関連の主要な光吸収ピーク、およびそれらの原因である複合体のモデルを示している。いずれのモデルでも、一連の光吸収ピークの原因となる複合体には、原子空孔と格子間原子が含まれている。すなわち、光吸収法の利点のひとつは、水素・格子間原子複合体と水素・原子空孔を同時に、異なったピークとして観測できる点である。

表1 光吸収ピークの複合体モデル。Shi et al.; Electron-irrad. of Si grown in H₂, Xie et al.; Neutron-irrad. of Si grown in H₂, Nielsen; Proton-impl., V; vacancy, I; self-interstitial

Peak (cm ⁻¹)	1839	1987 & 1990	2062	2121	2166	2223
Shi et al.	V ₄ .H	V. 2H V ₂ . 2H	I. nH V. nH			I. 4H
Xie et al.	V. H	V. 2H	V. 3H			V. 4H
Nielsen	H ₂ *	I. 2H	V. H	V. 2H	V. 3H	V. 4H

いずれにせよ、この結果は重要であると思われる。なぜなら、水素・点欠陥複合体を利用することにより、まだ解明されていないシリコン中の熱平衡点欠陥の種類やそれらの形成エネルギーを求めることが出来るかも知れないからである。ここで、シリコン中の熱平衡点欠陥に関する研究結果を簡単に要約する。理論計算によると⁽⁸⁾、シリコン中の原子空

孔および格子間原子の形成エネルギーは約4 eVである。金属の場合と比較すると、融点のわりには原子空孔の形成エネルギーが大きいこと、そしてそれを反映してか格子間原子も熱平衡で存在できそうである、という際だった特徴がある。それらの移動の活性化エネルギーは、0.1~0.5 eVである。一方、実験では、原子空孔の形成エネルギーがin-situの陽電子消滅測定により約3.6 eVと報告されている⁽⁹⁾が追試は成功していないようである。移動の活性化エネルギーは高温では求められていない。低温に於ける電子照射実験によると、原子空孔の移動の活性化エネルギー（荷電状態に依存する）は約0.3 eV、格子間原子のそれは求められていないが0.3~0.5 eVであろうと思われる。このような小さな活性化エネルギーであると、金属の熱平衡原子空孔研究において成功した急冷法が適用できない。急冷中に消滅したり、大きなクラスターに成長するからである。

しかし、上記の水素・点欠陥複合体を使えば、高温で存在する点欠陥を凍結できるかも知れない。結晶成長のような遅い冷却速度にもかかわらず複合体が検出されたことは、その可能性を強く支持するようと思われる。このようなことが可能であるのは、シリコン中の水素原子の移動が容易であること（拡散の活性化エネルギーは約0.48 eVである）及び、いったん形成された水素・点欠陥複合体が不動（おそらく）かつ熱的に比較的安定である、ことによるとと思われる。我々がシリコン中に高温で存在する点欠陥に固執する理由は、前にも述べたようにそれらの性質が実験的には未だ知られていないこと、それらが集合してクラスターを形成するとスワールやボイドとなってウエハーの電氣的性質に悪影響を与える⁽¹⁰⁾、等の実用上も重要な意味を持っているからである。後者の問題に対しては、計算機シミュレーションでクラスター形成過程が研究されているが、そこで使われる基礎的パラメーターを実験的に求めることが本質を理解するうえで重要であると思われる。

以下では、「水素雰囲気中加熱・急冷後、水素・点欠陥複合体による光吸収を測定する」という実験法が、シリコン中に高温で存在する点欠陥研究に有効であることを示すためになされた研究の過程を紹介する。最初に、水素をドーブした各種のシリコンを電子照射することにより形成される水素・点欠陥複合体の光吸収スペクトルを示す。これにより、1987 & 1990 cm⁻¹ピークおよび2122 & 2223 cm⁻¹ピークがそれぞれ水素・格子間原子および水素・原子空孔複合体によるものであることを示す。次に、その提案の妥当性を確かめるために、格子間原子が多いと考えられている金や炭素をドーブした試料を水素雰囲気中で加熱・急冷した結果を示す。奇妙なことに、これらの試料では水素・格子間原子複合体による吸収ピークは観測されず、水素・原子空孔複合体による2223 cm⁻¹ピークが観測された。そして、その強度の急冷温度依存性から原子空孔の形成エネルギーを求めた結果を示す。更に、水素雰囲気中で育成したシリコンでもやはり水素・原子空孔複合体による光吸収ピークが観測されることを示す。

2. 電子照射したシリコン中の格子間原子

電子照射したシリコン中の点欠陥の研究が、1960年代以来ずっと行われている⁽¹¹⁾。初期の研究のミステリーの一つは、照射によって形成されたはずの格子間原子が検出されないことであった。その後、本来は置換型位置を占有するボロンやアルミニウム等が、電子

照射により格子間位置を占める場合があることが見いだされた。そして、それら不純物が直接高エネルギー電子によりはじき出されたのではなく、形成された格子間原子が不純物のところへやってきてそれら不純物を格子間位置へ追い出し、自らが置換位置におさまるのであると解釈された。このような反応は4.2 Kでも起きることが確認されている。すなわち、格子間原子は形成されるが非常に拡散しやすい。その後、Watkinsら⁽¹²⁾は電子スピン共鳴測定によりSi-G25 という信号を見だし、これが格子間原子によるものであると提案したが、文章から判断してあまり確信を持っていないようである。

我々は、水素をドーブした各種のシリコンを電子照射することにより、1987 & 1990 cm^{-1} ピークが水素・格子間原子複合体によるものであることを示す。話が前後するが、シリコン中の水素に関する研究結果のうち以下の研究に関係する部分だけを簡単に要約する。シリコン中の水素の固溶度及び拡散係数を最初に決定したのは、Van Wieringen & Warmoltzであった⁽¹³⁾。彼らのもう一つの重要な結果は、水素の固溶度が圧力の1/2乗に比例するというSievertsの法則に従うことを示したことである。すなわち、水素はシリコン中へは原子の形で固溶する。一方、急冷するとほとんどの水素は分子になっているらしい事が最近Newmanのグループにより示された⁽¹⁴⁾。すなわち、水素は拡散速度が大きい(既に示したが、拡散の活性化エネルギーは約0.48 eV)ので、低温で過飽和になった水素が急冷中に分子形成反応を起こす。以下の試料はそのような水素分子を電子照射前に含んでいる。尚、水素分子の拡散の活性化エネルギーは約0.78 eVである⁽¹⁵⁾。したがって、水素分子も室温付近で少しは拡散する。

ここでは、高純度、炭素ドーブおよびボロンドープ結晶に、水素雰囲気中で加熱・急冷することにより水素をドーブした後、室温で電子照射した試料の結果を示す。炭素ドーブおよびボロンドープ結晶を用いた理由は、上述したように、これらの試料では格子間原子が炭素やボロンと置換することにより、格子間原子濃度が高純度試料に較べて小さいと考えられるからである。図1はそれらの試料で観測された1987 cm^{-1} ピーク強度の照射量依存性を示している。ピーク強度は高純度試料で大きく、それに較べて炭素ドーブおよびボロンドープ試料では小さい。この結果は、上述した理由により1987 cm^{-1} ピークが水素・格子間原子複合体によるものであることを示している。すなわち、高純度試料では格子間原子がそこそこに複合体として生き残っていることが分かる。

一方、2122 & 2223 cm^{-1} ピークは、水素・原子空孔複合体によるものであると思われる。両ピークの原因となっている点欠陥が同じであることは、以下の実験結果からわかる。すなわち、電子照射したシリコンを焼鈍すると新たな吸収ピークが観測された⁽¹⁶⁾。図2が光吸収スペクトルを示し、

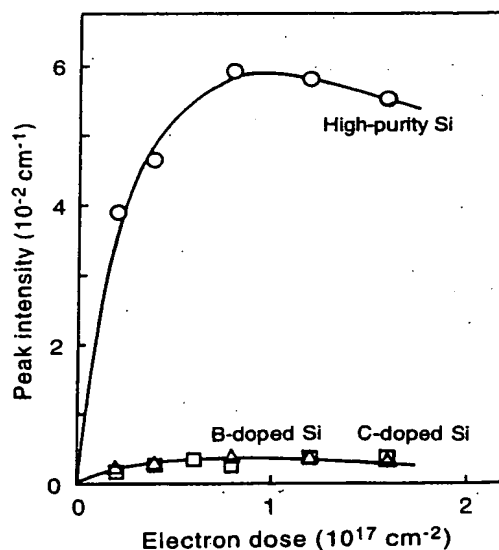


図1 1987 cm^{-1} ピーク強度の電子照射量依存性